

## Constituants alcaloïdiques des feuilles de *Hernandia cordigera*

par M. LAVAULT, M.-M. DEBRAY et J. BRUNETON \*

**Résumé.** — Le contenu alcaloïdique des feuilles de *Hernandia cordigera* a été étudié et comparé à ceux d'autres *Hernandia*. Neuf alcaloïdes ont été isolés et identifiés, huit d'entre eux sont des aporphines.

**Abstract.** — The alkaloidal content of the leaves of *Hernandia cordigera* has been studied and compared to that of other *Hernandia*. Nine alkaloids are isolated and identified, eight of them are aporphines.

Le genre *Hernandia* représenté par vingt-cinq espèces a déjà fait l'objet d'assez nombreux travaux (1) qui concernent surtout les alcaloïdes que l'on a pu y mettre en évidence et qui sont pour la plupart des aporphines (2, 3). Dans un précédent mémoire nous avons décrit l'isolement de huit alcaloïdes à partir des écorces de tiges d'une espèce néo-calédonienne : le bois-bleu = *Hernandia cordigera* Vieillard (4). Nous rapportons ici les résultats de nos travaux sur les feuilles de cette même espèce.

Après un dégraissage par l'éther de pétrole, les alcaloïdes sont extraits de manière classique (éther en milieu ammoniacal) et séparés en bases phénoliques et non phénoliques par partage entre l'éther et une solution normale d'hydroxyde de sodium. Les rendements obtenus sont faibles : alcaloïdes phénoliques 0,09 % et alcaloïdes éthers 0,13 %. Les alcaloïdes totaux sont séparés par une suite de chromatographies sur colonnes d'alumine désactivée et de chromatographies préparatives sur couches minces de gel de silice. Neuf alcaloïdes sont ainsi isolés et identifiés : une benzyltétrahydroisoquinoléine : la (+) réticuline 9 (déjà isolée d'autres *Hernandia* (5)) et huit aporphines.

Sept de ces structures aporphiniques — et c'est là une différence notable avec les écorces de tiges — sont des dérivés tétrasubstitués en 1, 2, 9 et 10, qu'il s'agisse de nor-aporphines : (+) laurotétanine 1, (+) actinodaphnine 4, (+) nor-nanténine 7 ou d'aporphines au sens strict : (+) N-méthyl laurotétanine 2, (+) isoboldine 3, (+) N-méthylactinodaphnine 5, (+) néolitsine 6. Un seul alcaloïde est substitué en 1, 2, 10 et 11, la (+) norisocorydine 8.

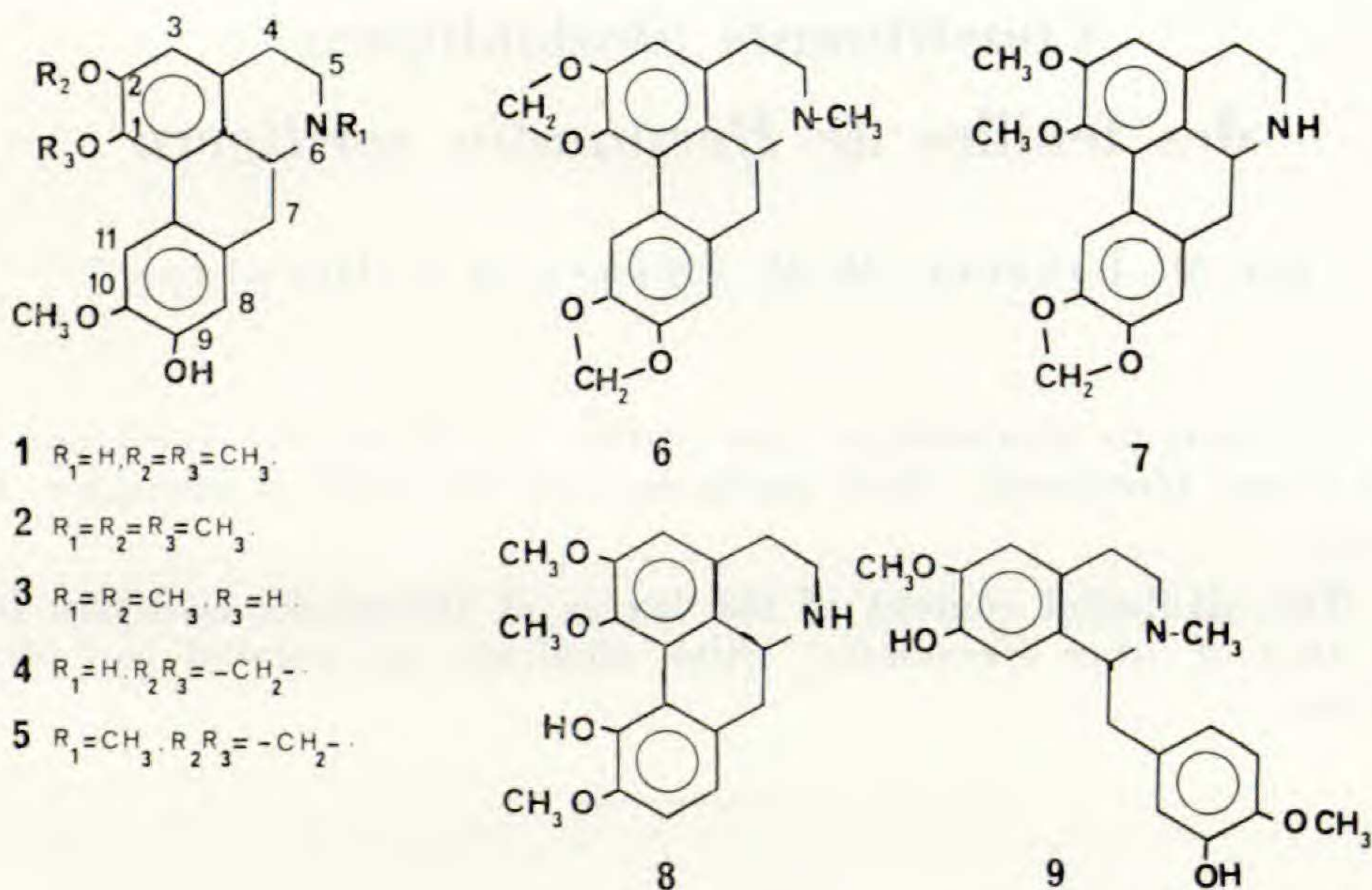
On remarquera que seuls quatre alcaloïdes sont communs aux écorces de tiges et aux feuilles, à savoir : la réticuline, la norisocorydine, la laurotétanine et la nornanténine.

\* M. LAVAULT et J. BRUNETON : C.E.P.M., UER des Sciences Médicales et Pharmaceutiques, 16, bd Daviers 49000 — Angers, France.

M.-M. DEBRAY : Centre ORSTOM de Nouméa, Nouvelle-Calédonie.



Deux alcaloïdes n'ont pas été mis en évidence dans les écorces de tiges, mais ont déjà été rencontrés chez les Hernandiacees : la N-méthyllaurotétanine chez *H. catalpifolia* (6) et l'actinodaphnine isolée de *Illigera luzonensis* (7).



Les autres alcaloïdes isolés n'étaient pas décrits chez les Hernandiacees, qu'il s'agisse d'un composé présent dans de nombreuses familles comme l'isoboldine (Annonacees, Berberidacees, Lauracees, Menispermacees, Monimiacees, Papaveracees, Symplocacees, Renonculacees et Rhamnacees) (2, 3), ou de composés rencontrés d'une façon plus sporadique : néolitsine des Lauracees (8, 9) et N-méthyl actinodaphnine des Lauracees (8, 10) et des Annonacees (11).

La présence quasi exclusive de composés substitués en 1, 2, 9, 10 dans les feuilles et en 1, 2, 10, 11 dans les écorces n'est pas surprenante, ce fait ayant déjà été noté par d'autres auteurs, en particulier chez des Annonacees (12). De la même façon on remarquera que la composition alcaloïdique rapproche la famille des Hernandiacees de celle des Lauracees, ce qui n'est pas pour surprendre compte tenu de leurs positions respectives dans la classification (13).

### Partie expérimentale

Les alcaloïdes sont extraits en Soxhlet jusqu'à réaction de Mayer négative et purifiés par passage à l'état de chlorhydrates. Les chromatographies sur colonne sont réalisées avec de la silice Merck 0,06-0,2 et les chromatographies préparatives sur couches minces de gel de silice Merck H F 254. Les points de fusion sont mesurés en tube capillaire, les spectres infrarouge sur Perkin Elmer 457, les spectres de RMN, déterminés dans le deutérochloroforme, sont enregistrés sur Varian E M 360. Les alcaloïdes sont identifiés par leurs constantes et leurs caractéristiques spectrales et — quand cela a été possible — par comparaison avec un échantillon authentique<sup>1</sup>. Les constantes de ces composés ayant été publiées par ailleurs, elles ne sont pas décrites ici.

1. Nous remercions MM. A. CAVÉ et M. LEBŒUF pour la fourniture d'échantillons de référence.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. PERNET, R., 1971. — Revue des Hernandiacées. *Planta med.*, **20** (4) : 314-319.
2. GUINAUDEAU, H., M. LEBŒUF et A. CAVÉ, 1975. — Aporphine alkaloids. *Lloydia*, **38** (4) : 275-338.
3. GUINAUDEAU, H., M. LEBŒUF et A. CAVÉ, 1979. — Aporphine alkaloids II. *J. nat. Products*, **42** (4) : 325-360.
4. LAVAULT, M., M.-M. DEBRAY et J. BRUNETON, 1980. — Plantes de Nouvelle-Calédonie : Alcaloïdes des écorces de tiges de *Hernandia cordigera*. *Planta med.* (à paraître).
5. FURUKAWA, H., et S. T. LU, 1966. — Alkaloids of *Hernandia ovigera* L.. II. Structure of hernanгерine, a new aporphine alkaloid. *Yakugakuzasshi*, **86** (12) : 1143-1147.
6. CAVA, M. P., K. BESSHO, B. DOUGLAS, S. MARKEY et J. A. WEISBACH, 1966. — *Hernandia* alkaloids. II. Hernandaline a new elaborated aporphine structural type. *Tetrahedron Lett.*, (36) : 4279-4282.
7. WANG, S., et S. H. CHENG, 1968. — Alkaloids of *Illigera luzonensis*. *J. pharm. Soc. Japan*, **88** : 1148-1153.
8. CAVA, M. P., K. V. RAO, B. DOUGLAS et J. A. WEISBACH, 1968. — The alkaloids of *Cassytha americana*. *J. org. Chem.*, **33** : 2443-2446.
9. HUI, W. H., S. N. LOO et H. R. ARTHUR, 1965. — New aporphine alkaloids from *Neolitsea pulchella*. *J. Chem. Soc.* : 2285-2286.
10. VECCHIETI, V., C. CASAGRANDE et G. FERRARI, 1977. — *Farmaco ed. Sci.*, **32** : 767.
11. YANG, T. H., C. M. CHEN et S. S. KUAN, 1971. — Studies on the alkaloids of *Anona glabra* L. (I). The isolation of N. methylactinodaphnine. *J. Chin. chem. Soc., Taipei*, **18** : 133.
12. ROBLOT, F., R. HOCQUEMILLER et A. CAVÉ, 1980. — *Communication personnelle*.
13. HOOKER, J. D., et B. D. JACKSON, 1946-1965. — *Index kewensis*. Oxford, Clarendon Press.

*Manuscrit déposé le 16 juillet 1980.*